

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-312588

(43)公開日 平成11年(1999)11月9日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

識別記号

6 1 0

F I

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

B

6 1 0

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平11-74876

(22)出願日 平成11年(1999)3月19日

(31)優先権主張番号 0 9 / 0 4 5 5 9 7

(32)優先日 1998年3月20日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ  
チェスター, ステイト ストリート343

(72)発明者 ジャンミン シー

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,  
ウェブスター, グルース ポイント 34

(72)発明者 チン エイチ. チェン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14506,  
メンドン, シャトール プレイス 6

(72)発明者 ケビン ビー. クルベック

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612,  
ロチェスター, デウエイ アベニュー 4698

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

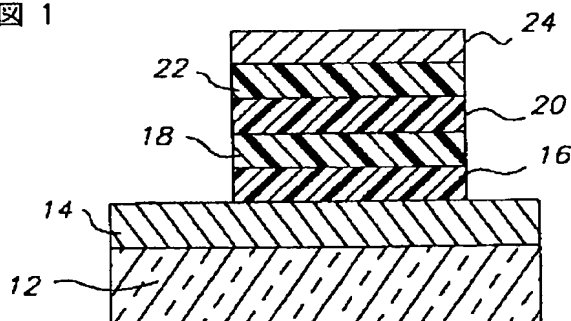
(54)【発明の名称】 有機系エレクトロルミネセント装置

(57)【要約】

【課題】 高効率E L装置を製造するための新規有機材料を開発すること。

【解決手段】 アノード、カソード及び前記アノードと前記カソードとの間の有機系エレクトロルミネセント要素を含んでなり、前記有機系エレクトロルミネセント要素が9, 10-ビス(3', 5'-ジアルキル)フェニルアントラセン誘導体の有機材料又はその混合物を含む有機系エレクトロルミネセント装置。

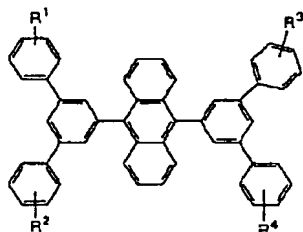
図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノード、カソード及び前記アノードと前記カソードとの間の有機系エレクトロルミネセント要素を含んでなり、前記有機系エレクトロルミネセント要素が下記構造式の有機材料又はその混合物を含む有機系エレクトロルミネセント装置。

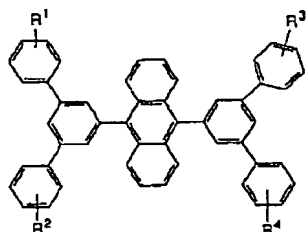
## 【化1】



(上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、各々独立に、水素及び炭素原子数1～24個のアルキルからなる群より選ばれる。)

【請求項2】 アノード、カソード及び前記アノードと前記カソードとの間の有機系エレクトロルミネセント要素を含んでなり、前記有機系エレクトロルミネセント要素が下記構造式の有機材料又はその混合物を含む有機系エレクトロルミネセント装置。

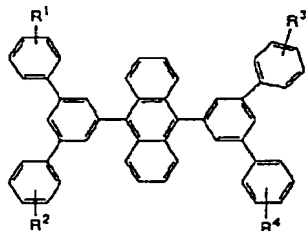
## 【化2】



(上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、各々独立に、炭素原子数5～20個のアリール及び置換アリールからなる群より選ばれる。)

【請求項3】 アノード、カソード及び前記アノードと前記カソードとの間の有機系エレクトロルミネセント要素を含んでなり、前記有機系エレクトロルミネセント要素が下記構造式の有機材料又はその混合物を含む有機系エレクトロルミネセント装置。

## 【化3】

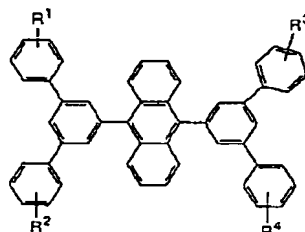


(上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、各々独立に、

芳香族縮合環を完成するように選ばれる。)

【請求項4】 アノード、カソード及び前記アノードと前記カソードとの間の有機系エレクトロルミネセント要素を含んでなり、前記有機系エレクトロルミネセント要素が下記構造式の有機材料又はその混合物を含む有機系エレクトロルミネセント装置。

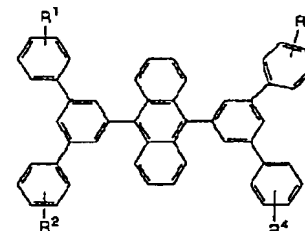
## 【化4】



(上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、各々独立に、芳香族縮合環を完成するのに必要な炭素原子数5～24個のヘテロアリール及び置換ヘテロアリールからなる群より選ばれる。)

【請求項5】 アノード、カソード及び前記アノードと前記カソードとの間の有機系エレクトロルミネセント要素を含んでなり、前記有機系エレクトロルミネセント要素が下記構造式の有機材料又はその混合物を含む有機系エレクトロルミネセント装置。

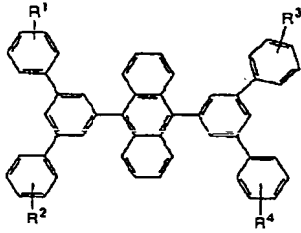
## 【化5】



(上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、各々独立に、アルコシル、アミノ、アルキルアミノ及び最大炭素原子数24個のアリールアミノ基からなる群より選ばれる。)

【請求項6】 アノード、カソード及び前記アノードと前記カソードとの間の有機系エレクトロルミネセント要素を含んでなり、前記有機系エレクトロルミネセント要素が下記構造式の有機材料又はその混合物を含む有機系エレクトロルミネセント装置。

## 【化6】



(上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、各々独立に、フッ素、塩素、臭素及びシアノ基からなる群より選ばれる。)

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネセント (EL) 要素に関する。より具体的には、本発明は、高効率EL装置を製造するために新規な有機材料群を使用することに関する。

##### 【0002】

【従来の技術】有機EL装置は、効率が低いことが知られており、広範囲にわたる色を生ぜしめることができる。フラットパネル型ディスプレイのような有用な用途が企図されている。有機EL装置の色、安定性、効率、製法、等の改良に関する研究が米国特許第4,356,429号、同第4,539,507号、同第4,720,432号、同第4,885,211号、同第5,151,629号、同第5,150,006号、同第5,141,671号、同第5,073,446号、同第5,061,569号、同第5,059,862号、同第5,059,861号、同第5,047,687号、同第4,950,950号、同第4,769,292号、同第5,104,740号、同第5,227,252号、同第5,256,945号、同第5,069,975号、同第5,122,711号、同第5,366,811号、同第5,126,214号、同第5,142,343号、同第5,389,444号、同第5,458,977号、同第5,536,949号及び同第5,683,823号に記載されている。

【0003】有機EL装置は、アノードとカソードの間に非常に薄い層 (全体厚で1.0 $\mu$ m未満) からなる有機EL要素を含む。ここで、有機EL要素とは、アノードとカソードの間の有機組成物と定義される。基本的な二層型EL装置の構造体の場合、当該EL装置のアノードに隣接する有機層の一方を正孔を注入し輸送するように明確に選定し (従って、正孔輸送層と呼ばれる)、そしてその他方の有機層を電子を注入し輸送するように明確に選定する (従って、電子輸送層と呼ばれる)。これら二つの層の界面が、注入された正孔-電子対の再結合及びその結果得られるエレクトロルミネセンスによって効率的な部位を提供する。また、Tangら (J. Applied Physics, Vol. 65, pp. 3610-3616, 1989) に記載されてい

るように、正孔輸送層と電子輸送層との間に発光層を含む三層型有機EL装置もある。この発光層は、一般にゲスト材料をドープしたホスト材料からなるものである。発光層中のホスト材料は、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体 (米国特許第4,769,292号) のような電子輸送材料であっても、アリールアミン (Y. Hamada, T. Sano, K. Shibata 及び K. Kuroki, J. Appl. Phys. 34, 824, 1995) のような正孔輸送材料であっても、またスチルベン誘導体 (C. Hosokawa et al., Appl. Phys. Lett., 67(25) 3853, 1995) のような電荷注入補助材料であってもよい。ドープされるゲスト材料 (ドーパントとしても周知) は、通常は蛍光性の高い色素から選択される。三層型有機EL装置の場合、発光層が、注入された正孔-電子対の再結合に続く当該ゲスト材料へのエネルギー伝達によって効率的な部位を提供することにより、高効率エレクトロルミネセンスを発生する。

##### 【0004】

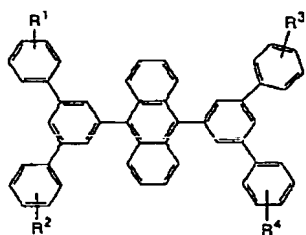
【発明が解決しようとする課題】一般に、発光層のホスト材料は可能な限り高い蛍光性を示すこと、そしてその蛍光波長は青又は近紫外領域にあることが必要である。後者の特性は、ホスト-ゲストエミッター層におけるEL発光波長のダウンシフトにとって重要である。青色蛍光材料の中で、9,10-(ジフェニル)アントラセンは溶液中ではほぼ一定の蛍光量子効率を示す。この化合物はまた固体状態における蛍光性も高い。しかしながら、ELエミッター層のホスト材料としては、9,10-(ジフェニル)アントラセンはフィルム形成性が極めて低く、EL装置において電氣的短絡を生じやすい多結晶性の高いフィルムをもたらす。9,10-(ジフェニル)アントラセンの改良に関する文献がいくつかある。EP0681019には、9,10-(ジフェニル)アントラセンの二量体を使用してフィルム形成性及び固体蛍光効率を改良することが記載されている。EP0786926には、9,10-(ジフェニル)アントラセンのアミノ誘導体が有機EL装置のエミッターとして有用であることが記載されている。

##### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、アノード、カソード及び当該アノードと当該カソードとの間の有機系エレクトロルミネセント要素を含んでなり、当該有機系エレクトロルミネセント要素が下記構造式 (I) の有機材料又はその混合物を含む有機系エレクトロルミネセント装置を提供するものである。

##### 【0006】

##### 【化7】



【0007】上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、以下の第1群～第7群からなる群より各々独立に選定される。

第1群：水素及び炭素原子数1～24個のアルキル；

第2群：炭素原子数5～20個のアリール及び置換アリール；

第3群：ナフチル、アントラセニル、ピレニル又はペリレニルの縮合した芳香族環を完成するのに必要な炭素原子；

第4群：炭素原子数5～24個のヘテロアリール及び置換ヘテロアリール；

第5群：フリル、チエニル、ピリジル、キノリニルその他のヘテロ環式系の縮合したヘテロ芳香族環を完成するのに必要な炭素原子；

第6群：アルコキシル、アミノ、アルキルアミノ及び最大炭素原子数24個のアリールアミノ基；並びに

第7群：フッ素、塩素、臭素及びシアノ基。

【0008】本発明による有機エレクトロルミネセント（EL）要素は、9，10-ビス（3'，5'-ジアリール）フェニルアントラセン誘導体に属するものであるが、9，10-ジフェニルアントラセンとは異なる物理特性を劇的に示す凝縮された薄膜において熱安定性が高く、ガラス質であり、しかも蛍光性の高い材料を提供するものである。9，10-ビス（3'，5'-ジアリール）フェニルアントラセン分子には、内部回転に対して大きなエネルギー障壁となる二つのフェニルアントラセン及び四つのフェニルアリール基の存在により、一連の相互変換性の無いアトロプ異性体が存在するであろう。このことは、この種の化合物の中に固体状態において多形が存在することを示唆するものである。その結果、9，10-ビス（3'，5'-ジアリール）フェニルアントラセンのフィルム形成性は非常に良好となり、発光層において長期駆動安定性の良い明るい青色発光を得るために用いるのに適した蛍光性の高い材料が凝縮された薄膜として得られる。

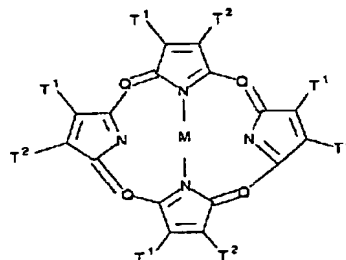
【0009】図1に、青色発光効率が高く耐用寿命の長い有機EL装置10を示す。当該装置は、ガラス基板12上にアノード14、正孔注入層（HIL）16、正孔輸送層（HTL）18、発光層（EML）20、電子輸送層（ETL）22及びカソード24を含む。上記の層はすべて薄膜により設けることができる。発光層又はフィルム20の厚さは1 $\mu$ m未満である。本明細書では、

「層」と「フィルム」を相互変換可能なものとして使用する。

【0010】ポルフィリン系化合物を含有する正孔注入層が有機EL装置10の正孔注入層（HIL）を形成する。ポルフィリン系化合物は、ポルフィン自体を含むポルフィリン構造から誘導されるもの又は当該構造を含むものであれば、天然物であるか合成物であるかを問わず、どのような化合物であってもよい。Alderの米国特許第3，935，031号又は譲受人が同一であるTangの米国特許第4，356，429号（これらの開示事項を本明細書の一部とする）に記載されているポルフィリン系化合物のいずれでも使用することができる。好ましいポルフィリン系化合物は下記構造式（II）の化合物である。

【0011】

【化8】

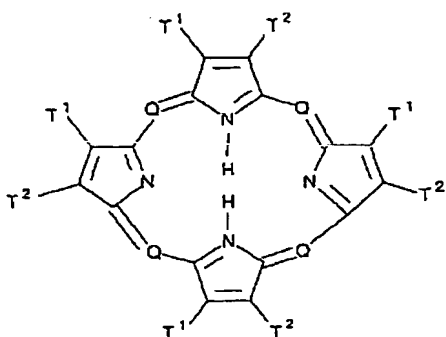


(II)

【0012】上式中、Qは-N=又は-C(R)=であり、Mは金属、金属酸化物又は金属ハロゲン化物であり、Rは水素、アルキル、アラルキル、アリール又はアルカリールであり、そして $T^1$  及び  $T^2$  は水素を表すか又は、アルキルもしくはハロゲンのような置換基を含むことができる不飽和六員環と一緒に完成する。好適な六員環は、炭素、硫黄及び窒素の環原子から構成されるものである。好適なアルキル部分は約1～6個の炭素原子を含有する。また、フェニルが好適なアリール部分を構成する。別の好ましい態様であるポルフィリン系化合物は、構造式（III）で示されるように、金属原子が二つの水素で置換されている点で、構造式（II）の化合物とは異なる。

【0013】

【化9】



(III)

【0014】有用なポルフィリン系化合物の特に好ましい例として、金属を含まないフタロシアニンと含金属フタロシアニンとが挙げられる。一般にポルフィリン系化合物は、特にフタロシアニンは、何らかの金属を含有することができるが、当該金属は2以上の正の原子価を有することが好ましい。好適な金属の例として、コバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケルが、特に銅、鉛及び白金が挙げられる。

【0015】有用なポルフィリン系化合物の具体例として、ポルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)、1,10,15,20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニンフルオリド、が挙げられる。

【0016】有機EL装置10の正孔輸送層(HTL)18は、少なくとも一種の正孔輸送性芳香族第三アミンを含有する。当該アミンは、炭素原子にのみ結合している三価の窒素原子を1個以上含有する化合物であってその炭素原子の少なくとも一つが芳香族環の員を構成しているものであると解される。一つの態様として、当該芳香族第三アミンは、モノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン又は高分子アリールアミンのようなアリールアミンであることができる。単量体トリアリールアミンの例が Klupfel らの米国特許第3,180,730号に記載されている。その他、ビニルもしくはビニル基で置換されている及び/又は少なくとも一種の活性水素含有基を含有する好適なトリアリールアミンが、Brantley らの米国特許第3,567,450号及び同第3,658,520号に記載されている。別の種類の芳香族第三アミンとして、二つ以上の芳香族第三アミン部分を含むものが挙げられる。このような化合物には、下記構造式(IV)により表されるものが含まれる。

【0017】

【化10】

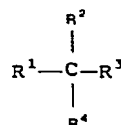


(IV)

【0018】上式中、Q<sup>1</sup> 及びQ<sup>2</sup> は、各々独立に芳香族第三アミン部分を表し、そしてGはアリーレン、シクロアルキレン又はアルキレン基のような炭素-炭素結合による結合基を表す。構造式(IV)を満たし且つ二つのトリアリールアミン部分を含有する好ましい種類のトリアリールアミンは、下記構造式(V)を満たすものである。

【0019】

【化11】



(V)

【0020】上式中、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は、各々独立に水素原子、アリール基もしくはアルキル基を表すか又は、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> が共にシクロアルキル基を完成する原子を表し、R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> は、各々独立にアリール基であってさらに下記構造式(VI)で表されるようなジアリール置換アミノ基で置換されているものを表す。

【0021】

【化12】

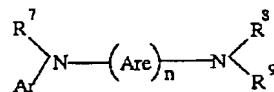


(VI)

【0022】上式中、R<sup>5</sup> 及びR<sup>6</sup> は、各々独立に選ばれたアリール基を表す。別の好ましい種類の芳香族第三アミンはテトラアリールジアミンである。好適なテトラアリールジアミンには、構造式(VII)で示したような、アリーレン基を介して結合された二つのジアリールアミノ基が含まれる。

【0023】

【化13】



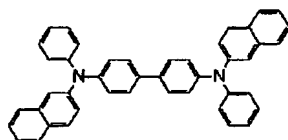
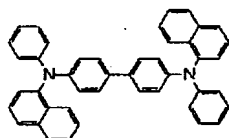
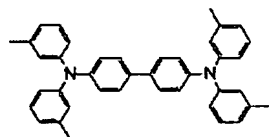
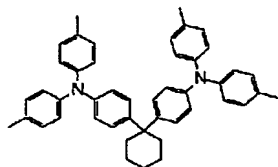
(VII)

【0024】上式中、Areはアリーレン基を表し、nは1~4の整数を表し、そしてAr、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> 及びR<sup>9</sup> は、各々独立に選ばれたアリール基を表す。上記構造式(IV)、(V)、(VII)の各種アルキル、アルキレン、アリール及びアリーレン部分が、各々順繰りに置換されていてもよい。典型的置換基として、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基並びにフッ化物、塩化物及び臭化物のようなハロゲンが挙げられる。各種アルキル及びアルキレン部分は約1~6個の炭素原子を

含有することが一般的である。シクロアルキル部分は3～約10個の炭素原子を含有することができるが、典型的にはシクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル環構造のように5個、6個又は7個の環炭素原子を含有する。アリール及びアリーレン部分はフェニル及びフェニレン部分であることが好ましい。有用な正孔輸送性化合物の代表例を以下に示す。

【0025】

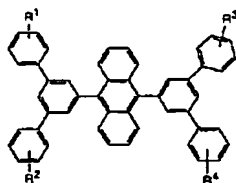
【化14】



【0026】有機EL装置10の発光層(EML)20は、発光材料又は蛍光材料を含み、この領域において電子-正孔対の再結合が起こる結果としてエレクトロルミネセンスが発生する。本発明を実施する場合の最も単純な構成は、電子-正孔再結合に応じて発光するEL発光層20を形成するホスト材料が単一成分として含まれており、9,10-ビス(3',5'-ジアリール)フェニルアントラセン誘導体を含むものである。

【0027】

【化15】



【0028】上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び $R^4$  は、以

下の第1群～第7群からなる群より選定される。

第1群：水素及び炭素原子数1～24個のアルキル；

第2群：炭素原子数5～20個のアリール及び置換アリール；

第3群：ナフチル、アントラセニル、ピレニル、ペリレニル、等のような縮合した芳香族環を完成するのに必要な炭素原子；

第4群：炭素原子数5～24個のヘテロアリール及び置換ヘテロアリール；

第5群：フリル、チエニル、ビリジル、キノリニルその他のヘテロ環式系のような縮合したヘテロ芳香族環を完成するのに必要な炭素原子；

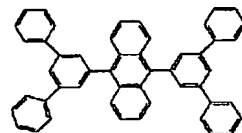
第6群：アルコキシル、アルケノキシル、アミノ、アルキルアミノ及び最大炭素原子数24個のアリールアミノ基；並びに

第7群：フッ素、塩素、臭素及びシアノ基。

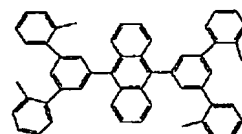
【0029】一般式(1)により表される9,10-ビス(3',5'-ジアリール)フェニルアントラセン誘導体の具体例として下記化合物(第1番～第42番)を本発明の典型例として挙げるが、本発明がこれらの化合物に限定されるものではないことを理解されたい。第1群に属する化合物として第1番～第9番のものが挙げられる。

【0030】

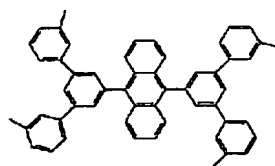
【化16】



1



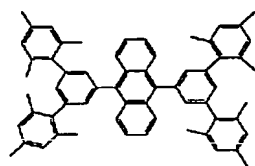
2



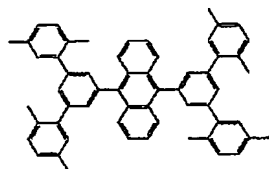
3

【0031】

【化17】

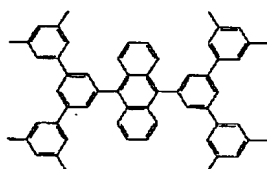


4

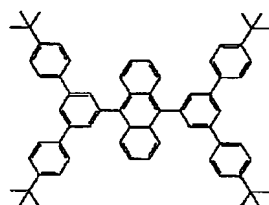


5

【0032】  
【化18】

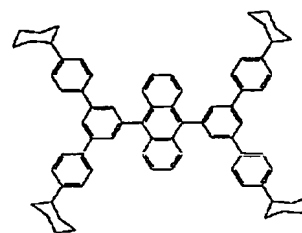


6

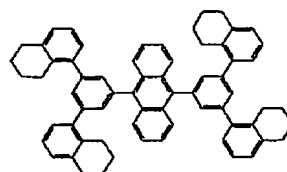


7

【0033】  
【化19】



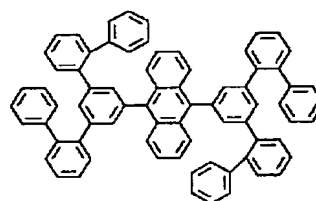
8



9

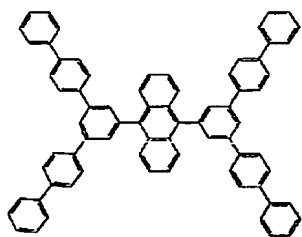
【0034】第2群に属する化合物として第10番～第12番のものが挙げられる。

【0035】  
【化20】

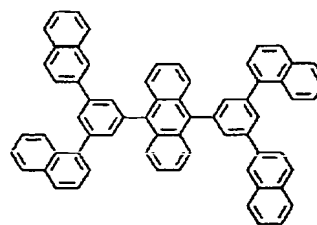


10

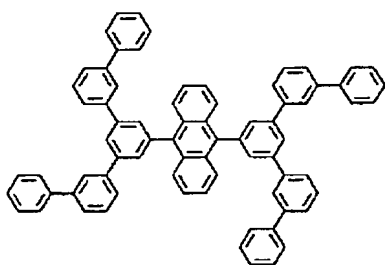
【0036】  
【化21】



11



14

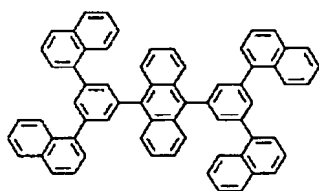


12

【0037】第3群に属する化合物として第13番～第18番のものが挙げられる。

【0038】

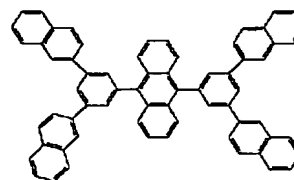
【化22】



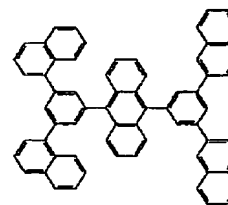
13

【0039】

【化23】



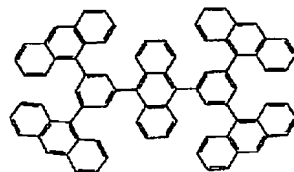
15



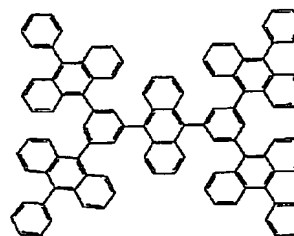
16

【0040】

【化24】



17



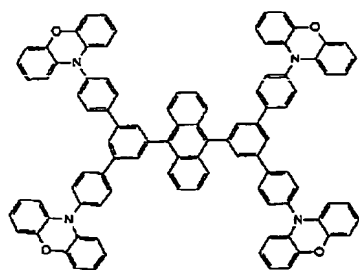
18

【0041】第4群に属する化合物として第19番～第25番のものが挙げられる。

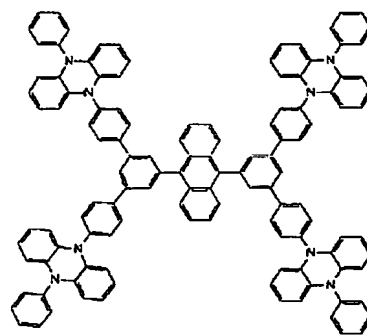


【0042】

【化25】



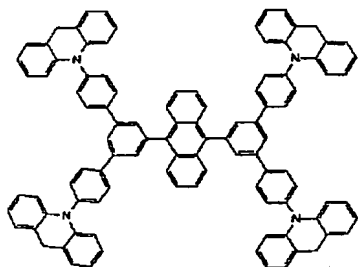
19



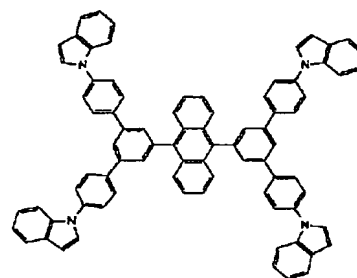
22

【0043】

【化26】



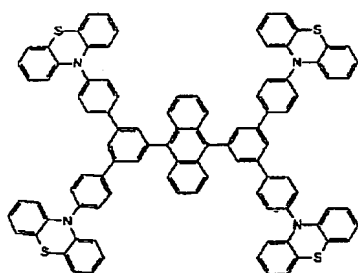
20



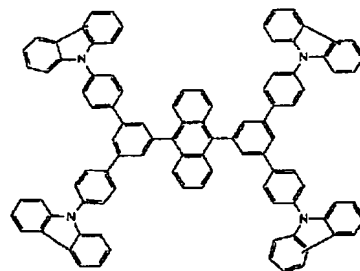
23

【0045】

【化28】



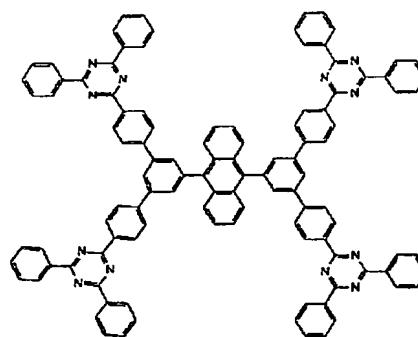
21



24

【0044】

【化27】



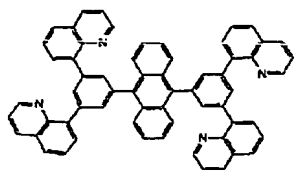
25

【0046】第5群に属する化合物として第26番～第

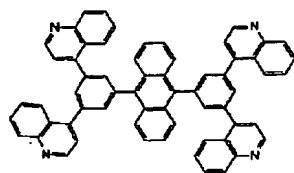
31番のものが挙げられる。

【0047】

【化29】



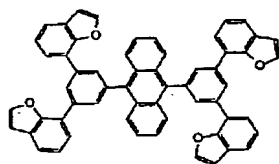
26



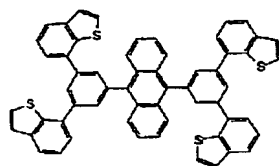
27

【0048】

【化30】



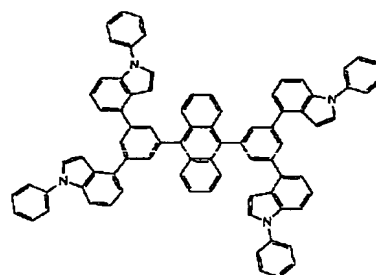
28



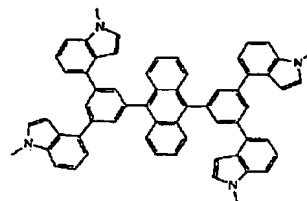
29

【0049】

【化31】



30

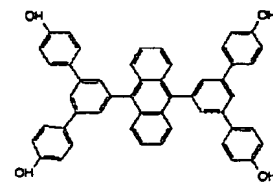


31

【0050】第6群に属する化合物として第32番～第40番のものが挙げられる。

【0051】

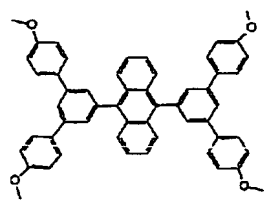
【化32】



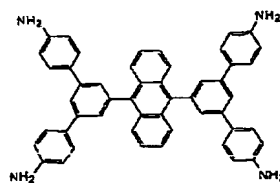
32

【0052】

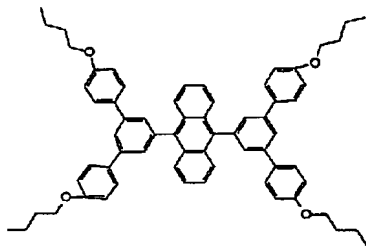
【化33】



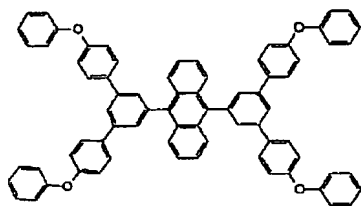
33



36



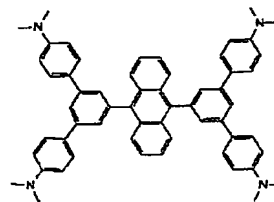
34



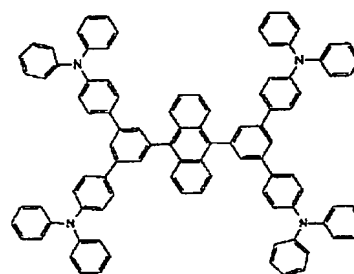
35

【0053】

【化34】



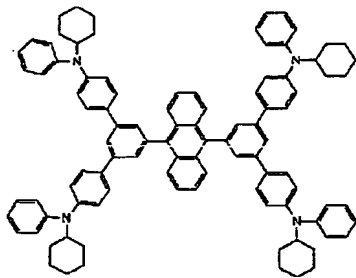
37



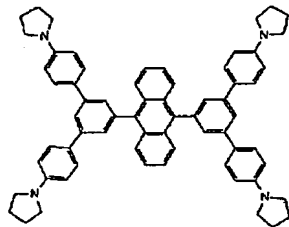
38

【0054】

【化35】



39

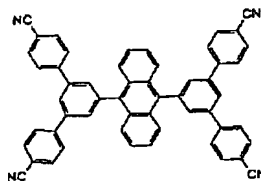


40

【0055】第7群に属する化合物として第41番～第42番のものが挙げられる。

【0056】

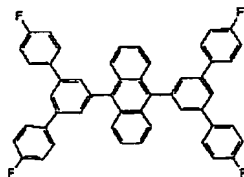
【化36】



41

【0057】

【化37】



42

【0058】発光層20の好ましい実施態様は、ホスト材料に蛍光色素又は電子捕捉剤の一種以上の成分をドーブしたものからなる多成分材料を含む。この方法により、高効率EL装置を構築することができる。同時に、共通のホスト材料において発光波長の異なる蛍光色素を使用することによってEL装置の色を調整することがで

きる。ホスト材料にAlqを使用するEL装置に関するドーバントの概要がTangら(J. Applied Physics, Vol. 65, pp. 3610-3616, 1989;米国特許第4,769,292号)に相当詳細に記載されている。

【0059】ホスト材料中に存在する時に発光色相を変更し得るドーバントとして蛍光色素を選定するための重要な関係は、分子の最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)との間のエネルギー差として定義されるバンドギャップ・ポテンシャルの比較である。ホストからドーバント分子へのエネルギー伝達を効率的にするためには、当該ドーバントのバンドギャップが当該ホスト材料のそれよりも小さいことが必要である。9,10-ビス(3',5'-ジアルール)フェニルアントラセンのような青色ホストを使用する利点は、そのバンドギャップが、当該青色で発光する一般に利用可能な一連の蛍光色素へのエネルギー伝達を起こさせるに十分な大きさであることにある。このような青色ドーバントとして、アリールアミン、クマリン、スチルベン、ジストリルスチルベン、アントラセン誘導体、テトラセン、ペリレン、その他の共役ベンゼノイド、が挙げられる。その他、さらに波長の長いEL発光用のドーバントとして、クマリン、ローダミンその他の緑又は赤発光用蛍光色素が挙げられる。

【0060】本発明の有機EL装置10の電子輸送層(ETL)22を形成するのに用いる好適な材料は、オキシニ自体(通常は8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリンとも呼ばれる)のキレートを含む、金属キレート化オキシノイド化合物である。当該化合物は、レベルの高い性能を示すと共に、薄層の形態での製造が容易である。考えられるオキシノイド化合物の例として、下記構造式を満たすものが挙げられる。

【0061】

【化38】



【0062】上式中、Meは金属を表し、nは1～3の整数であり、そしてZは、各々独立に、縮合した芳香族環を2個以上有する核を完成する原子を表す。上記より、当該金属が一価、二価、三価のいずれの金属であってもよいことが明らかである。例えば、当該金属はアルカリ金属(例、リチウム、ナトリウムもしくはカリウム)、アルカリ土類金属(例、マグネシウムもしくはカルシウム)又は土類金属(例、ホウ素もしくはアルミニウム)であることができる。一般に、キレート金属として有用であることが知られているものであれば一価、二価、三価のいずれの金属でも使用することができる。

【0063】Zは、少なくとも一つがアゾール環又はア

ジン環である芳香族縮合環を2個以上含有するヘテロ環式核を完成する。必要に応じて、二つの必須環に、脂肪族環、芳香族環の両方を含む別の環を縮合させてもよい。機能の改良に寄与しないような分子の嵩の増大を避けるためには、環原子の数を18個以下に維持することが好ましい。有用なキレート化オキシノイド化合物として下記のものがある。

アルミニウムトリオキシシン〔トリス(8-キノリノール)アルミニウムとしても知られている〕

マグネシウムビスオキシシン〔ビス(8-キノリノール)マグネシウムとしても知られている〕

インジウムトリオキシシン〔トリス(8-キノリノール)インジウムとしても知られている〕

リチウムオキシシン〔8-キノリノールリチウムとしても知られている〕

【0064】有機EL装置10の多層のための好ましい材料は、それぞれフィルム形成性を示す、すなわち、厚さ1 $\mu$ m未満の連続層として製造され得るものである。有機EL装置10を形成するための好ましい方法は真空蒸着法である。この方法によれば、非常に薄く欠陥のない連続層を形成することができる。具体的には、満足のいくEL装置性能を実現しつつ個々の層を約50Å程度の薄さで構築することができる。一般に、有機EL媒体の全体厚を約1000Å以上とすることが好ましい。

【0065】本発明のEL装置において薄層を形成するための他の方法として、当該EL材料を含有する溶液による回転塗布法がある。多層型EL装置の製造には、回転塗布法と真空蒸着法とを組み合わせることも有用である。

【0066】有機EL装置10のアノード14とカソード24は、それぞれ常用されている適当ないずれの形態でもとることができる。有機EL装置10からの光をアノード14を通して透過させる場合には、光透過性基板(例、透明又は実質的に透明なガラス板又はプラスチックフィルム)の上に正孔注入層16をコーティングすることにより適宜達成可能である。ある態様では、本発明の有機EL装置は、Gurneeらの米国特許第3,172,862号、Gurneeの米国特許第3,173,050号、Dresnerの"Double Injection Electroluminescence in Anthracene"(RCA Review, Vol. 30, pp. 322-334, 1969)及びDresnerの米国特許第3,710,167号に記載されているように、酸化錫又はインジウム錫酸化物をガラス板上に塗布してなる光透過性アノードをはじめとする慣例にしたがうことができる。

【0067】本発明の有機EL装置は、この目的に対して有用であるとこれまでに教示されている、仕事関数の高い金属も低い金属も含め、いずれの金属で構成されているカソードでも使用することができる。仕事関数の低い金属と少なくとも一種の他の金属との組合せによるカソードを形成することにより、製造上、性能上及び安定

性について意外な利点の実現された。詳細は、譲受人同一の米国特許第4,885,211号(Tang及びVan Slyke)を参照されたい。その開示を本明細書の一部とする。

【0068】

【実施例】本発明とその利点を以下の具体的実施例によりさらに説明する。

例1: 3, 5-(ジフェニル)プロモベンゼンの合成

300mLの乾燥テトラヒドロフラン(THF)に1, 3, 5-トリプロモベンゼン(60.0g, 0.19モル)を溶かした溶液に0.5gのビス(トリフェニルホスフィン)-パラジウム(II)クロリドを窒素下で添加した。その溶液を乾燥窒素で5分間バージした後、175mLのフェニルマグネシウムクロリド(THF中、2.0M)を窒素下、添加漏斗を介して室温で添加した。その反応混合物を一晩中撹拌し続けた。その後、50mLの0.5NのHClを撹拌しながらゆっくり添加することにより反応を停止させた。溶剤をロータリーエバポレーターで除去した。その残留物をヘプタンに溶かし、そして0.1MのHClで、次いで水で洗浄した。溶剤を除去した後、粗生成物を、溶離液として3%メタノールジクロロメタン溶液を用いたシリカゲル系クロマトグラフィーにより精製した。乾燥後、18.0gの3, 5-(ジフェニル)プロモベンゼンが得られた(収率30.0%)。

【0069】例2: 9, 10-ジ(3, 5-ジフェニル)フェニルアントラセン(化合物1)の合成

100mLの乾燥THFの中に6.5g(0.02モル)の9, 10-ジプロモアントラセンと0.5gのビス(トリフェニルホスフィン)-パラジウム(II)クロリドとを含む懸濁液を還流しながら、これに、150mLの乾燥THFに含まれる15.5g(0.05モル)の3, 5-(ジフェニル)プロモベンゼン及び30mLの乾燥THFに含まれる1.5gのマグネシウムから開始剤として1, 2-ジプロモエタンを用いて調製したばかりの3, 5-(ジフェニル)フェニルマグネシウムブロミドの溶液を添加した。添加後、その反応混合物を還流状態で3時間維持した。次いで、それを冷却して、30mLの水を慎重に添加した。溶剤を真空ロータリーエバポレーターで除去した後、その残留物をジクロロメタンで抽出し、次いで希塩酸及び水で洗浄した。そのジクロロメタン溶液を硫酸ナトリウムで乾燥し、そしてシリカゲルカラムを通過させた。溶剤を除去した。ヘキサンから再結晶化させて高純度9, 10-ジ(3', 5'-ジフェニル)フェニルアントラセン(化合物1)(9.5g)を得た。収率は75.0%であった。

【0070】例3: 3, 5-ジ(オトリル)プロモベンゼンの合成

150mLの乾燥テトラヒドロフラン(THF)に1, 3, 5-トリプロモベンゼン(47.3g, 0.15モ

ル)を溶かした溶液に、0.5gのビス(トリフェニルホスフィン)-パラジウム(II)クロリドを窒素下で添加した。その溶液を乾燥窒素で5分間脱気した後、155mLのオートリルマグネシウムブロミド(THF中、0.2M)を窒素下、添加漏斗を介して70℃で添加した。添加後、その反応混合物を還流下でさらに2時間攪拌した。冷却後、50mLの0.5NのHClを攪拌しながらゆっくり添加することにより反応を停止させた。次いで、溶剤をロータリーエバポレーターで除去した。残留物をヘキサンに溶かし、そして0.1MのHClで、その後水で、洗浄した。溶剤を除去した後、粗生成物を、溶離液としてヘキサンを用いたシリカゲル系クロマトグラフィーにより精製した。乾燥後、28.0gの3,5-ジ-オートリルプロモベンゼンが得られた。収率は55.3%であった。

【0071】例4: 9,10-ジ-(3',5'-オートリル)フェニルアントラセン(化合物2)の合成

100mLの乾燥THFの中に6.5g(0.02モル)の9,10-ジプロモアントラセンと0.5gのビス(トリフェニルホスフィン)-パラジウム(II)クロリドとを含む懸濁液を還流しながら、これに、150mLの乾燥THFに含まれる15.5g(0.046モル)の3,5-ジ-(オートリル)プロモベンゼン及び30mLの乾燥THFに含まれるきれいで乾燥した1.5gのマグネシウムから開始剤として1,2-ジプロモエタンを用いて調製したばかりの3,5-ジ-(オートリル)フェニルマグネシウムブロミドの溶液を添加した。添加後、その反応混合物を還流状態でさらに3時間維持した。次いで、その反応混合物を冷却して、30mLの水を慎重に添加した。溶剤を真空ロータリーエバポレーターで除去した後、その残留物をジクロロメタンで抽出し、次いで希塩酸及び水で洗浄した。そのジクロロメタン溶液を硫酸ナトリウムで乾燥し、そしてシリカゲルカラムを通過させた。300mLのヘキサンから再結晶化させて高純度9,10-ジ-(3',5'-オートリル)フェニルアントラセン(化合物2)(11.5g)を得た。収率は76.8%であった。

【0072】例5: 3,5-(1-ナフチル)プロモベンゼンの合成

500mLの乾燥テトラヒドロフラン(THF)に1,3,5-トリプロモベンゼン(105.0g、0.22モル)を溶かした溶液に、1.0gのビス(トリフェニルホスフィン)-パラジウム(II)クロリドを窒素下で添加した。その溶液を乾燥窒素で5分間バブリングした後、100.0mLの乾燥THFに含まれる150.0g(0.48モル)の1-プロモナフタレン及び250mLの乾燥THFに含まれるきれいで乾燥した18.0gのマグネシウムから開始剤として1,2-ジプロモエタンを用いて調製した1-ナフチルマグネシウムブロミドを窒素下、添加漏斗を介して70℃で添加した。その

反応混合物を還流下でさらに2時間攪拌した。反応混合物を冷却した後、25.0mLの5%HClを攪拌しながらゆっくり添加することにより反応を停止させた。次いで、溶剤をロータリーエバポレーターで除去した。残留物をジクロロメタンに溶かし、そして0.1MのHClで、その後水で、洗浄した。溶剤を除去した後、粗生成物を、ヘプタンから再結晶化することにより精製した。57.0gの高純度3,5-ジ-(1-ナフチル)プロモベンゼンが得られた。収率は63.5%であった。

【0073】例6: 9,10-ジ-(3,5-(1-ナフチル)-フェニル)アントラセン(化合物13)の合成

150mLの乾燥THFの中に6.7g(0.02モル)の9,10-ジプロモアントラセンと0.3gのビス(トリフェニルホスフィン)-パラジウム(II)クロリドとを含む懸濁液を加熱還流しながら、これに、150mLの乾燥THFに含まれる18.4g(0.045モル)の3,5-ジ-(1-ナフチル)プロモベンゼン及び30mLの乾燥THFに含まれるきれいで乾燥した1.5gのマグネシウムから開始剤として1,2-ジプロモエタンを用いて調製したばかりの3,5-ジ-(1-ナフチル)フェニルマグネシウムブロミドの溶液を添加した。添加後、その反応混合物を還流状態でさらに3時間維持した。次いで、その反応混合物を冷却して、30mLの0.5%HClを慎重に添加した。溶剤を真空ロータリーエバポレーターで除去した後、その残留物を濾過し、そして水、水/アセトン(1:1)、その後最少量のジクロロメタンで洗浄した。乾燥後、高純度9,10-ビス-(3',5'-(1-ナフチル)フェニル)アントラセン(化合物13)(12.5g)が得られた。収率は74.0%であった。この高純度9,10-ビス-(3',5'-(1-ナフチル)フェニル)アントラセン(化合物13)は熱安定性の高い非晶質材料であり、そのDSC及びTGAのデータを図2及び図3に示した。

【0074】EL装置の製造及び性能

例7

本発明の要件を満たすEL装置10を以下のように構築した。この有機EL装置10には四つの有機層、すなわち、正孔注入層16、正孔輸送層18、発光層20及び電子輸送層22が含まれる。

(a) インジウム/錫酸化物(ITO)をコーティングしたガラス基板12を、順に、市販の洗剤中で超音波処理し、脱イオン水中でリンスし、トルエン蒸気中で脱脂し、そして紫外線及びオゾンに2、3分間暴露した。

(b) 次いで、ITO被覆基板12の上に銅フタロシアニンの正孔注入層16(150Å)をタンタルボートから蒸発させることにより蒸着させた。

(c) この銅フタロシアニン層の上にN,N'-ビス-(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジンの

正孔輸送層18(600Å)を同様にタンタルボートから蒸発させることにより蒸着させた。

(d) 次に、正孔輸送層18の上に9, 10-ジー(3', 5'-o-トリル)フェニルアントラセン(化合物2)の発光層20(350Å)を蒸着させた。

(e) 次に、発光層20の上にAlqの電子輸送層22(350Å)を蒸着させた。

(f) Alq層の上に、原子比10:1のMgとAgで構成されたカソード24(2000Å)を蒸着させた。

【0075】上記の順序によりEL装置10の蒸着を完了した。当該装置はその後周囲環境から防護するためにドライグローブボックス内で密封包装した。このEL装置10は、20mA/cm<sup>2</sup>の電源で駆動させた時に200cd/m<sup>2</sup>の光出力を示した。EL色は青であり、1931 CIE色座標ではX=0.162、Y=0.107を示した。図4に示したELスペクトルは、448nmにおけるピーク発光を有している。

#### 【0076】例8

本発明によるEL装置10を、発光層20として9, 10-ビス-(3', 5'-(1-ナフチル)フェニル)アントラセン(化合物13)を使用することにより例7と同様に構築した。

(a) インジウム/錫酸化物(ITO)をコーティングしたガラス基板12を、順に、市販の洗剤中で超音波処理し、脱イオン水中でリンスし、トルエン蒸気中で脱脂し、そして紫外線及びオゾンに2、3分間暴露した。

(b) 次に、ITO被覆基板12の上に銅フタロシアニンの正孔注入層16(150Å)をタンタルボートから蒸発させることにより蒸着させた。

(c) この銅フタロシアニン層の上にN, N'-ビス-(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジンの正孔輸送層18(600Å)を同様にタンタルボートから蒸発させることにより蒸着させた。

(d) 次に、正孔輸送層18の上に9, 10-ビス-(3', 5'-(1-ナフチル)フェニル)アントラセン(化合物13)の発光層20(350Å)を蒸着させた。

(e) 次に、発光層20の上にAlqの電子輸送層22(350Å)を蒸着させた。

(f) Alq層の上に、原子比10:1のMgとAgで構成されたカソード24(2000Å)を蒸着させた。

【0077】上記の順序によりEL装置10の蒸着を完了した。当該装置はその後周囲環境から防護するためにドライグローブボックス内で密封包装した。このEL装置10は、20mA/cm<sup>2</sup>の電源で駆動させた時に278cd/m<sup>2</sup>の光出力を示した。EL色は青であり、1931 CIE色座標ではX=0.173、Y=0.155を示した。図5に示したELスペクトルは、448nmにおけるピーク発光を有している。

#### 【0078】例9

本例は、ドーブされたルミネセント層を含有するEL装置10を例示するものである。この有機EL装置10には四つの有機層、すなわち、正孔注入層16、正孔輸送層18、ドーブされた発光層20及び電子輸送層22が含まれる。

(a) インジウム/錫酸化物(ITO)をコーティングしたガラス基板12を、順に、市販の洗剤中で超音波処理し、脱イオン水中でリンスし、トルエン蒸気中で脱脂し、そして紫外線及びオゾンに2、3分間暴露した。

(b) 次に、ITO被覆基板12の上に銅フタロシアニンの正孔注入層16(150Å)をタンタルボートから蒸発させることにより蒸着させた。

(c) この銅フタロシアニン層の上にN, N'-ビス-(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジンの正孔輸送層18(600Å)を同様にタンタルボートから蒸発させることにより蒸着させた。

(d) 次に、正孔輸送層18の上に9, 10-ジー(3', 5'-o-トリル)フェニルアントラセン(化合物2)のドーブされた発光層20(300Å)を蒸着させた。このドーブされた層は0.6%のテトラフェニルピレンを含有し、これを9, 10-ジー(3', 5'-o-トリル)フェニルアントラセン(化合物2)と同時に蒸着して均一なドーブされた発光層20を形成させた。

(e) 次に、発光層20の上にAlqの電子輸送層22(350Å)を蒸着させた。

(f) Alq層の上に、原子比10:1のMgとAgで構成されたカソード24(2000Å)を蒸着させた。

【0079】上記の順序によりEL装置10の蒸着を完了した。当該装置はその後周囲環境から防護するためにドライグローブボックス内で密封包装した。このEL装置10は、20mA/cm<sup>2</sup>の電源で駆動させた時に222cd/m<sup>2</sup>の光出力を示した。EL色は青であり、1931 CIE色座標ではX=0.163、Y=0.107を示した。そのELスペクトルは、444nmにおけるピーク発光を有している。

#### 【0080】例10

本例もまた、ドーブされたルミネセント層を含有するEL装置10を例示するものである。この有機EL装置10には四つの有機層、すなわち、正孔注入層16、正孔輸送層18、ドーブされた発光層20及び電子輸送層22が含まれる。

(a) インジウム/錫酸化物(ITO)をコーティングしたガラス基板12を、順に、市販の洗剤中で超音波処理し、脱イオン水中でリンスし、トルエン蒸気中で脱脂し、そして紫外線及びオゾンに2、3分間暴露した。

(b) 次に、ITO被覆基板の上に銅フタロシアニンの正孔注入層16(150Å)をタンタルボートから蒸発させることにより蒸着させた。

(c) この銅フタロシアニン層の上にN, N'-ビス-

(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジンの正孔輸送層18(600Å)を同様にタンタルボートから蒸発させることにより蒸着させた。

(d)次に、正孔輸送層18の上に9, 10-ジ(3', 5'-オトリル)フェニルアントラセン(化合物2)のドーパされた発光層20(300Å)を蒸着させた。このドーパされた層は0.5%のテトラ-メチルペリレンを含有し、これを9, 10-ジ(3', 5'-オトリル)フェニルアントラセン(化合物2)と同時蒸着して均一なドーパされた発光層20を形成させた。

(e)次に、発光層20の上にAlqの電子輸送層22(350Å)を蒸着させた。

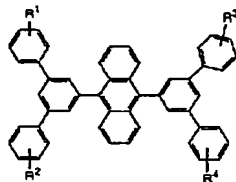
(f)Alq層の上に、原子比10:1のMgとAgで構成されたカソード24(2000Å)を蒸着させた。

【0081】上記の順序によりEL装置10の蒸着を完了した。当該装置はその後周囲環境から防護するためにドライグローブボックス内で密封包装した。このEL装置10は、20mA/cm<sup>2</sup>の電源で駆動させた時に410cd/m<sup>2</sup>の光出力を示した。EL色は青であり、1931 CIE色座標ではX=0.144, Y=0.196を示した。図6に示したELスペクトルは、464nmにおけるピーク発光を有している。このELスペクトルは、EL光が9, 10-ジ(3', 5'-オトリル)フェニルアントラセン(化合物2)をドーパしたテトラ-メチルペリレンから発生し且つテトラ-メチルペリレンドーパントの特徴を主体としていることを示唆するものである。

【0082】これらの例は、有機材料である9, 10-ビス(3', 5'-ジアルキル)フェニルアントラセン誘導体が有機エレクトロルミネセント装置において有効利用できること、そしてこれらの誘導体には下記のものが含まれることを示すものである。

【0083】

【化39】



【0084】上式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、以

下の第1群～第7群からなる群より各々独立に選定される。

第1群：水素及び炭素原子数1～24個のアルキル；

第2群：炭素原子数5～20個のアリール及び置換アリール；

第3群：ナフチル、アントラセニル、ピレニル又はペリレニルの縮合した芳香族環を完成するのに必要な炭素原子；

第4群：炭素原子数5～24個のヘテロアリール及び置換ヘテロアリール；

第5群：フリル、チエニル、ピリジル、キノリニルその他のヘテロ環式系の縮合したヘテロ芳香族環を完成するのに必要な炭素原子；

第6群：アルコキシル、アミノ、アルキルアミノ及び最大炭素原子数24個のアリールアミノ基；並びに

第7群：フッ素、塩素、臭素及びシアノ基。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好適なEL装置の多層構造を示す概略図である。

【図2】例6における本発明の9, 10-ビス(3', 5'-(1-ナフチル)フェニル)アントラセン(化合物13)の示差走査熱量(DSC)の測定を示すグラフである。

【図3】例6における本発明の9, 10-ビス(3', 5'-(1-ナフチル)フェニル)アントラセン(化合物13)の熱重量分析(TGA)の測定を示すグラフである。

【図4】例7に記載したEL装置の分光特性を示すグラフである。

【図5】例8に記載したEL装置の分光特性を示すグラフである。

【図6】例10に記載したドーパ型EL装置の分光特性を示すグラフである。

【符号の説明】

10…EL装置

12…ガラス基板

14…アノード

16…正孔注入層

18…正孔輸送層

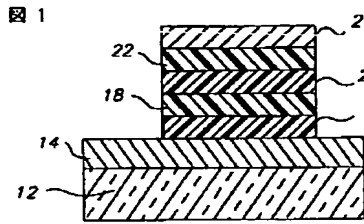
20…発光層

22…電子輸送層

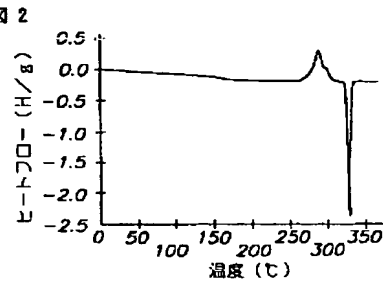
24…カソード



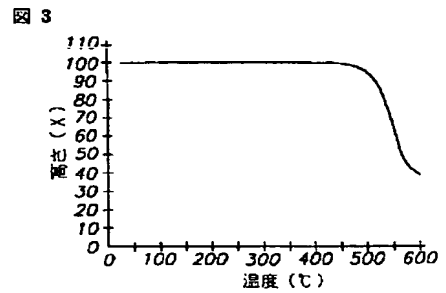
【図1】



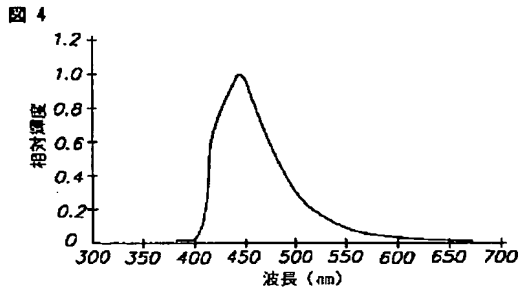
【図2】



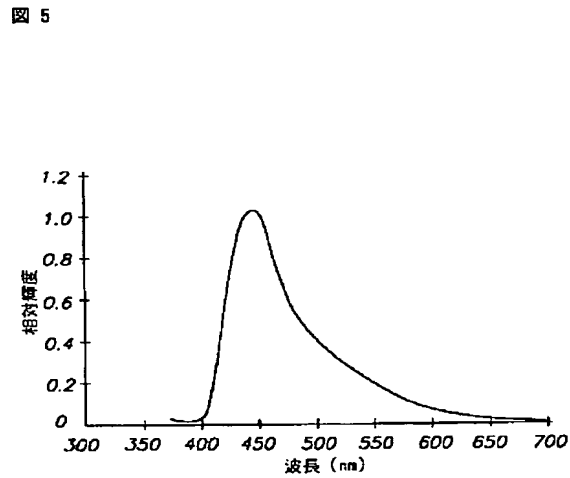
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

